

PAT-NO: JP359024849A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59024849 A
TITLE: CLEANING METHOD OF PHOTOMASK
PUBN-DATE: February 8, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NARAOKA, KIYOTAKE	
TANABE, YOSHIKAZU	
MORI, TAKAAKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI LTD	N/A

APPL-NO: JP57133714
APPL-DATE: August 2, 1982

INT-CL (IPC): G03F001/00 , H01L021/30

US-CL-CURRENT: 205/704

ABSTRACT:

PURPOSE: To clean a photomask to be used as an original plate in photolithography without damaging the metallic film for light shielding, by dipping the photomask in a bath of a sulfuric acid or the like while applying a voltage between the photomask and the counter electrode thereof.

CONSTITUTION: A photomask 8 formed with a figured patternlike chromium film 12 on a glass substrate 10 provided with a light transmittable conductive film 11 is subjected to a cleaning treatment. More specifically, the above-mentioned photomask 8 (a symbol 9 is a clip) and a platinum plate 14 are dipped perpendicularly in the sulfuric acid 2 in a cleaning tank 1. The acid 2 is heated to about 90□120°C with a heater 3 and foam 15 of ozone-contg. air is ejected through a blow pipe 5 and a blow-out port 6 into the acid 2 to generate a Caro's acid. On the other hand, about 1.5□2.5V DC voltage is applied between the plate 14 (cathode) and a chromium film 12 (anode) by a power source 13. Therefore, the film 12 is immobilized by the oxide film formed on the surface thereof and since it is insoluble, only the foreign matter such as photoresist sticking on the mask 8 is dissolved away in the Caro's acid.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-24849

⑤ Int. Cl.³

G 03 F 1/00

H 01 L 21/30

識別記号

庁内整理番号

Z 7447-2H

Z 6603-5F

④ 公開 昭和59年(1984)2月8日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ フォトマスクの洗浄方法

① 特 願 昭57-133714

② 出 願 昭57(1982)8月2日

③ 発 明 者 橋岡清威

小平市上水本町1450番地株式会
社日立製作所デバイス開発セン
タ内

④ 発 明 者 田辺義和

小平市上水本町1450番地株式会

社日立製作所デバイス開発セン
タ内

⑤ 発 明 者 森孝晃

小平市上水本町1450番地株式会
社日立製作所デバイス開発セン
タ内

⑥ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

⑦ 代 理 人 弁理士 薄田利幸

明 細 書

発明の名称 フォトマスクの洗浄方法

特許請求の範囲

1. フォトリソグラフィでの原版として用いるフォ
トマスクの洗浄方法において、フォトマスクの
表面に光透過性導電膜を介して遮光用金属膜を設
け、このフォトマスクを洗浄槽内の洗浄用の酸の
中に浸漬し、フォトマスクを対極に対して陽極ま
たは陰極に保ちながら両極に電圧を印加して洗浄
することを特徴とするフォトマスクの洗浄方法。

2. 前記洗浄用の酸として、硫酸またはカルー酸、
硫酸と硝酸の混合液、硫酸と過酸化水素の混合液
を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項
記載のフォトマスクの洗浄方法。

発明の詳細な説明

本発明はフォトリソグラフィでの原版として用
いるフォトマスクの洗浄方法に関する。

一般にこの種のフォトマスクは耐久性と微細精
度を向上させるため、クロムを遮光膜としたマス
クを用いる。そしてこのクロムマスクはガラス板

上に厚さ0.1μm程度のクロム膜を付着し、この
クロム膜にリソグラフィで図形を形成したもので
ある。クロムは耐腐食性が強いので、クロム酸と
硫酸の混合液を90°~130℃に熱した液を洗浄
液とし、これに浸してマスクに付着している異物
を除くことができる。

しかし、クロム酸は腐蝕処理を阻まれれば、環境
破壊が著しく、その使用は不可能になつてきた。
そしてこのクロム酸-硫酸洗浄法に代るマスク洗
浄法に、カルー酸(H₂BO₃)による洗浄法があ
る。カルー酸は硫酸と過酸化水素の混合、あるいは
硫酸中にオゾンを抱立たせることで製造できる。
そしてこの酸を90~120℃に熱してマスクを
浸せば、マスクに付着している有機物あるいは金
属を酸化して除去することができる。

クロムは、カルー酸等の酸化性の酸に浸しても、
表面に酸化膜が形成され、不溶解化することによ
り不溶である。しかしこの酸化クロムの緻密性が
劣れば、硫酸にゆつくりと溶解する。

また還元剤の存在により、クロムの不動態が破

壊されることがあり、これによつてクロムは急速に溶解する。そしてクロムが溶解して薄くなれば、数%～十数%の透過率で光が透過するので、マスクとして役に立たなくなる。

したがつて、本発明の目的は、フォトマスク上のクロム膜の如き感光用金属膜の溶解を防止しながら、フォトマスク上に付着したフォトレジストまたは他の有機物、金属片等の異物を溶解除去することのできるフォトマスクの洗浄方法を提供することにある。

以下、本発明を図面に示す一実施例にしたがつて詳細に説明する。

第1図は本発明によるフォトマスクの洗浄方法を実施するための装置の一実施例を示す断面図である。

この実施例において、洗浄槽1は耐酸、耐熱性の容器よりなり、その中には洗浄用の酸として硫酸（濃硫酸）2が収容されている。また、洗浄槽1内には、耐熱ガラス管あるいは石英管内に封じ込まれたヒータ3およびヒータコイル4が設けら

れ、該クロム膜12全体を導電性にしてゐる。この光透過性導電膜11はガラス基板10上に酸化錫および酸化インジウムの薄膜をスパッタリング等の方法で付着させたものよりなる。

このようにしてクロム膜12全体に導電性を与えたフォトマスク8は電源13の陽極側に接続され、該クロム膜12の図形全体は陽極として保たれる。

一方、この陽極の対極として、白金板14が硫酸2中に浸漬され、電源13の陰極側に接続されている。

次に、本実施例によるフォトマスク洗浄作用について説明する。

第1図に示す如く、フォトマスク8のクロム膜12を陽極、白金板14を陰極に保持した状態で硫酸（濃硫酸）2に浸漬しておき、ヒータ3とヒータコイル4で硫酸2をたとえば90℃～120℃に加熱し、オゾン吹込管5のオゾン吹出穴6からオゾンを含む空気を硫酸2中に噴出させることにより、硫酸2中にオゾンを含む空気の泡15を作

れた硫酸2を加熱するよう構成されている。

さらに、洗浄槽1の中には、オゾンを硫酸2内で泡立たせるためのオゾン吹込管5が設けられ、その先端部は洗浄槽1内の底部近くのヒータコイル4の上側に水平方向に延び、オゾン吹出穴6が多数形成されている。このオゾン吹込管5の先端側の水平部の上側には、丁のC7が設置されている。

前記丁のC7の上方には、被洗浄物であるフォトマスク8が上端をチタニウムまたは白金等のクリップ9で挟むことにより直立状態で硫酸2中に浸漬されている。このフォトマスク8は第2図に示すように、ガラス基板10上に透明等の光透過性導電膜11を付着させ、その上に感光膜としてのクロム膜12を形成してクロム図形パターンとしたものである。

すなわち、フォトマスク8のクロム膜12の図形は孤立しており、全体として導電性がないので、該クロム膜12を陽極として用いるため該クロム膜12の下側に光透過性導電膜11を設けること

り出す。それにより、洗浄槽1内では、硫酸2からカラー酸（ H_2SO_5 ）が生成される。このカラー酸は極めて強力な酸化作用を持つ。

一方、前記フォトマスク8と白金板14との間には、前者を陽極、後者を陰極として、電源13によりたとえば1.5～2.5〔V〕の直流電圧を印加する。それによつて、陽極に保持されたクロム膜12は表面に酸化膜が形成され、不動態化し、還元剤の付着等起因するクロム膜12の溶解を生じることがなく、該クロム膜12は不溶である。

このようにして、フォトマスク8をたとえば、10～30分間カラー酸中に浸しておけば、該フォトマスク8に付着したフォトレジスト、あるいはその他の有機物、金属片等の異物を溶解して除去することができる。

したがつて、本実施例のマスク洗浄装置を用いて、クロムマスクの付着異物の洗浄、あるいはマスク製造時のエッチング後に不要になつたレジストの剝離に用いられ、クロム膜の溶解なしに、レジスト、その他の有機物、あるいは金属破片を溶

解除去できる。

なお、前記実施例では、フォトマスク上のクロム膜を陽極として防食する方法を述べたが、クロム膜を陰極として防食する方法があり、本発明はこの場合も含む。この陰極防食法では、前記の光透過性導電膜が還元されて硫酸に溶解することがあるので、還元状態でも溶解しにくい光透過性導電膜を使用しなければならない。

また、本発明は透光膜のクロムをタンタル、タングステン、チタニウム等の不動態化しやすい他の金属膜に代えたフォトマスクの洗浄にも適用できる。

なお、洗浄用の酸としては、硫酸またはカルオ酸の他、硫酸と硝酸の混合液、硫酸と過酸化水素の混合液等を用いることができる。

以上説明したように、本発明によれば、フォトマスクの透光用金属膜を溶解することなく、フォトマスク上に付着したフォトレジストまたは他の有機物、金属片等を溶解除去できる。

図面の簡単な説明

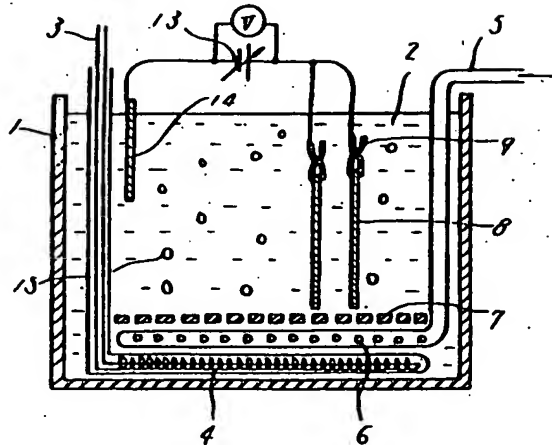
第1図は本発明によるフォトマスクの洗浄方法を実施するための装置の一実施例の断面図、

第2図は本発明に用いられるフォトマスクの一実施例の断面図である。

1…洗浄槽、2…硫酸、3…ヒータ、4…ヒータコイル、5…オゾン吹込管、8…フォトマスク、10…ガラス基板、11…光透過性導電膜、12…クロム膜、13…電源、14…白金板。

代理人 弁理士 藤田利幸

第 1 図



第 2 図

